

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134303

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

(21)Application number : 2000-326591

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 26.10.2000

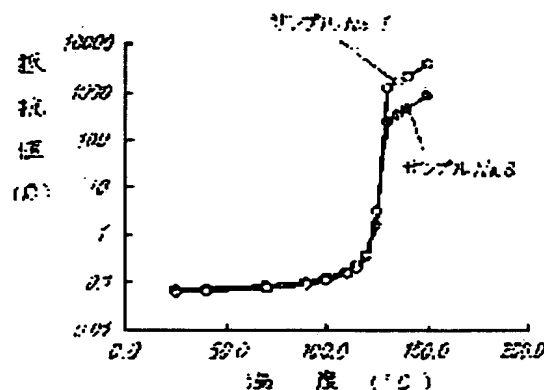
(72)Inventor : KAWACHI AYUMI  
MORIMOTO KOICHI  
TANAKA HIDEKI

## (54) CONDUCTIVE POLYMER, ITS MANUFACTURING METHOD, OVERCURRENT PROTECTION DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To add an optimal amount of a surface-treatment agent so as to provide a conductive polymer which is kept stable of PTC characteristics and used as a circuit protection for various electronic apparatuses against overcurrents, and to provide an overcurrent protection device.

SOLUTION: Conductive particles and a surface-treatment agent are dispersed and mixed into a crystal polymer to convert it into a conductive polymer, where the mixing weight ratio of surface treatment agent with respect to conductive particles is set at 0.1 to 1.0 wt.%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-134303  
(P2002-134303A)

(43)公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 C 7/02

識別記号

F I  
H 0 1 C 7/02

テーマコード(参考)  
5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-326591(P2000-326591)  
(22)出願日 平成12年10月26日(2000.10.26)

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 河内 あゆみ  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 森本 光一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 100097445  
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

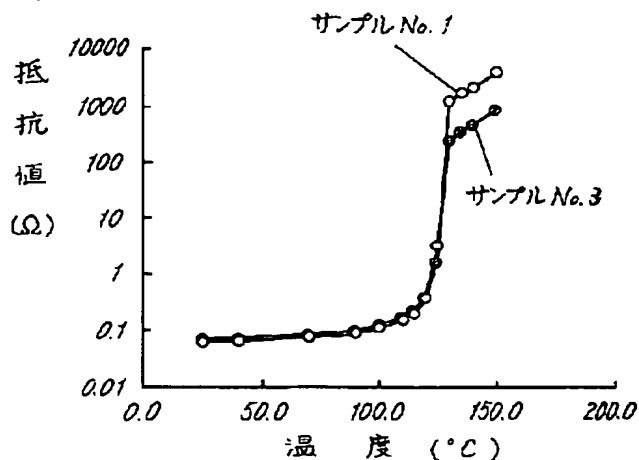
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ポリマ及びその製造方法と過電流保護素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 特性の安定した導電性ポリマ及び過電流保護素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された導電性粒子及び表面処理剤を混入した導電性ポリマにおいて、上記表面処理剤の混合重量比率が導電性粒子に対して0.1~1.0重量%としたもので、特性の安定したものとすることができる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された導電性粒子及び表面処理剤を混入してなる導電性ポリマにおいて、上記表面処理剤の混合重量比率が導電性粒子に対して0.1～1.0重量%とした導電性ポリマ。

【請求項2】 表面処理剤がアルミニウム系カップリング剤またはチタン系カップリング剤である請求項1に記載の導電性ポリマ。

【請求項3】 導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を溶剤に溶かした後導電性粒子を投入して攪拌し、その後溶剤を揮発させて導電性粒子の表面に表面処理剤を吸着させた後結晶性ポリマを混合する導電性ポリマの製造方法。

【請求項4】 溶剤の揮発を75℃～85℃の加熱状態で行う請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法。

【請求項5】 表面処理剤を導電性粒子に吸着させた後、真空中85℃の温度で加熱する請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法。

【請求項6】 溶剤を揮発させる70～85℃の加熱状態から溶剤の揮発が終了した後の真空中の85℃で加熱する工程を連続的に行う請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法。

【請求項7】 結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された導電性粒子からなる導電性ポリマと、この導電性ポリマと電気的に接続される電極を有する過電流保護素子において、導電性粒子に対して、0.1～1.0重量%の表面処理剤を混合した過電流保護素子。

【請求項8】 導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を溶剤に溶かした後導電性粒子を投入して混合し、その後溶剤を揮発させて導電性粒子を吸着させた後結晶性ポリマを混合してシートに加工し、このシートを積層した後電子線を照射して放射線架橋を施したものを個片に切断して導電性ポリマの素子とし、この素子に電気的に接続される電極を形成する過電流保護素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は各種電子機器の過電流に対する回路保護として利用されるPTC(Positive Temperature Coefficient=正の温度係数を持つ)特性を持つ導電性ポリマ及びその製造方法と過電流保護素子及びその製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 PTC特性を有する導電性ポリマは、ある温度で急激に抵抗値が増大する特性を示し、その構成は結晶化度が少なくとも10%である結晶性ポリマに、比表面積の小さいカーボンブラック等の導電性粒子が分散された混合物であり、PTC特性を有する原因として

結晶性ポリマの融点における急激な熱膨張により充填されている導電性粒子間の導電パスが切断され、抵抗上昇析数が大きいPTC特性が得られるものである。

【0003】 従来の導電性ポリマ及びこれを用いた過電流保護素子の製造方法としては、特公平1-3322号公報に記載のものが知られている。

【0004】 すなわち、従来の導電性ポリマは、結晶化度70～90%の高密度ポリエチレンと、平均粒子径D(nm)が20～150nmで表面積S(m<sup>2</sup>/g)との比S/Dが10以下の表面積を有するカーボンブラックをヒータで150℃に加熱した2本ロールにて20分間混合して混合物を得る。

【0005】 次に、前工程で得られた混合物を2本ロールからシート状に取出して冷却した後、150×150mmのシートに切断する。このようにして得たシートの小片を電極となる35μm厚のニッケル電解箔で両側から挟み、190℃、70kg/cm<sup>3</sup>で3分間加熱加圧成形して、厚み0.25mmの電極付平板に加工する。

【0006】 次に、この試料を電子線照射装置内で一方から10Mrad照射し、次いで他方から10Mrad照射し、高密度ポリエチレンに放射線架橋を施した後5×5mmの試料に切り出す。

【0007】 最後に、前工程で得られた試料を各電極のニッケル箔にリード端子を半田接合し、過電流保護素子を得ていた。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の構成において、表面処理剤の役割りは結晶性ポリマと導電性粒子との混合において均一に分散させることであるが、その表面処理剤の混合重量比率が多いと過電流保護素子とした後熱によって過剰な表面処理剤が表面に流出して商品としての外観を低下させるばかりでなく抵抗値などの特性が変動し、所期の目的を達成できないといった課題を有するものであった。

【0009】 本発明は以上のような従来の課題を解決し、表面処理剤の添加量を最適にして安定した特性の導電性ポリマ及びその製造方法と過電流保護素子及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために本発明は、結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された導電性粒子及び表面処理剤を混入してなる導電性ポリマにおいて、上記表面処理剤の混合重量比率が導電性粒子に対して0.1～1.0重量%としたものであり、この構成にすることにより、熱によって表面処理剤が表面に流出するようなことが無く特性の安定した導電性ポリマとすることができる。

**【0011】**

【発明の実施の形態】 本発明の請求項1に記載の発明は、結晶性ポリマと、この結晶性ポリマ分散された導電

- ・ 性粒子及び表面処理剤を混入してなる導電性ポリマにおいて、上記表面処理剤が導電性粒子に対して0.1～1.0重量%とした導電性ポリマに関するものであり、熱によって表面処理剤が表面に流出したり、特性の変動を引き起こすことが防止できる。

【0012】本発明の請求項2に記載の発明は、表面処理剤がアルミニウム系カップリング剤またはチタン系カップリング剤である請求項1に記載の導電性ポリマであり、特性の安定化を図ることができる。

【0013】本発明の請求項3に記載の発明は、導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を溶剤に溶かした後導電性粒子を投入して混合し、その後溶剤を揮発させて導電性粒子の表面に表面処理剤を吸着させた後結晶性ポリマを混合する導電性ポリマの製造方法であり、導電性粒子に均一に表面処理剤を吸着させることができ、さらに結晶性ポリマと導電性粒子の分散が確実に行え、かつ特性の安定したものが得られることになる。

【0014】本発明の請求項4に記載の発明は、溶剤の揮発を75～85℃の加熱状態で行う請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法であり、溶剤を確実に揮発させ、安定した品質の導電性ポリマが得られることになる。

【0015】本発明の請求項5に記載の発明は、表面処理剤を導電性粒子に吸着させた後、真空中85℃の温度で加熱する請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法であり、得られた導電性ポリマをより安定したものとすることができる。

【0016】本発明の請求項6に記載の発明は、溶剤を揮発させる70℃～85℃の加熱状態から溶剤の揮発が終了した後の真空中85℃で加熱する工程を連続的に行う請求項3に記載の導電性ポリマの製造方法であり、溶剤の揮発と導電性ポリマの安定化工程を効率的に行うことができる。

【0017】本発明の請求項7に記載の発明は、結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された導電性粒子からなる導電性ポリマと、この導電性ポリマと電気的に接続される電極を有する過電流保護素子において、上記導電性ポリマに導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を混合した過電流保護素子であり、特性の安定したものとすることができる。

【0018】本発明の請求項8に記載の発明は、導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を溶剤に溶かした後導電性粒子を投入して混合し、その後溶剤を揮発させて導電性粒子の表面に表面処理剤を吸着させた後結晶性ポリマを混合してシートに加工し、このシートを積層した後電子線を照射して放射線架橋したものを小片に切断して導電性ポリマ素子とし、この素子に電気的に接続される電極を形成する過電流保護素子の製造方法であり、特性の安定した過電流保護素子を提供するこ

とができる。

【0019】以下、本発明の実施の形態について具体的な例をもって説明する。

【0020】（実施の形態1）以下、本発明の実施の形態1における導電性ポリマを用いた過電流保護素子について説明する。

【0021】まず、表面処理剤としてのアルミニウム系カップリング剤としてアセトアルコキシ・アルミニウム・ジイソプロピレート20gをイソプロピルアルコール8kgに溶かした後比表面積（ASTM2414）の33m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック2kgを投入して30分間混合し、その後イソプロピルアルコールを80℃で揮発させる。

【0022】次に85℃で2時間真空乾燥を行いカーボンブラックの表面にアセトアルコキシ・アルミニウム・ジイソプロピレートを吸着させる。

【0023】次に結晶化度70～90%の高密度ポリエチレン50重量%と、カップリング剤が吸着したカーボンブラック50重量%を、ヒータで150℃に加熱した2本ロールにて20分間混合する。

【0024】次に、前工程で得られた混合物を2本熱ロールからシート状に取出し冷却した後、150×150mmのシートに切断する。

【0025】次に、このようにして得たシートの小片を電極となる35μm厚のニッケル電解箔で両側から挟み、190℃、70kg/cm<sup>3</sup>で3分間加熱加圧成形して、厚み0.25mmの電極付平板に加工する。

【0026】次に、この試料を電子線照射装置内で一方から10Mrad照射し、次いで他方から10Mrad照射し、高密度ポリエチレンに放射線架橋を施した後5×5mmの試料に切り出す。

【0027】最後に、前工程で得られた試料を各電極のニッケル箔にリード端子を半田接合し、過電流保護素子を作成するものである。

【0028】この過電流保護素子のサンプルNo. 1を恒温試験槽にて測定した抵抗温度特性を図1に示す。また、抵抗値上昇桁数を（表1）に示す。このように表面処理剤を用いることで抵抗値上昇桁数を向上させることができる。

【0029】次に、本実施の形態1のサンプルNo. 1を過電流保護素子として使用した時の動特性である、電流減衰特性を測定した。20Aから1分間ON、5分間OFFの間隔で20Aずつ増して200Aまで印加したが、遮断電流印加後の導電性ポリマに異常（クラックの発生やカップリング剤のにじみあるいは発火、常温での抵抗値が2倍以上に変化）はなかった。この表面処理剤のにじみは（表1）に示す。

【0030】

【表1】

No.	導電性粒子			表面処理剤		抵抗値 上昇桁数	25℃抵抗 値(mΩ)	表面処理剤 のにじみ
	種 類	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	混合重量 (重量%)	種 類	導電性粒子 に対する比			
1	カーボンブラック	33	50	アルミニウム系 カップリング剤	1.0	4.2	63.6	なし
2	カーボンブラック	38	55	アルミニウム系 カップリング剤	0.5	4.3	27.8	なし

【0031】（実施の形態2）アルミニウム系カップリング剤10gをイソプロピルアルコール8kgに溶かした後比表面積38m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック2kgを投入して30分間混合し、その後イソプロピルアルコールを80℃で揮発させる。

【0032】次に85℃で2時間真空乾燥を行いカーボンブラックの表面にアルミニウム系カップリング剤を吸着させる。

【0033】次に結晶化度70～90%の高密度ポリエチレン45重量%と、アルミニウム系カップリング剤が吸着したカーボンブラック55重量%を、前述した実施の形態1と同様の製造方法で、過電流保護素子を作成した。この過電流保護素子をサンプルNo. 2として抵抗値上昇桁数を（表1）に示す。このように表面処理剤を用いることで抵抗値上昇桁数を向上させることができる。

【0034】（比較例1）この比較例は、実施の形態1と同一の導電性粒子を表面処理せずに、同一の混合量にて作成した例とした。

【0035】以下、比較例1について説明する。結晶化度70～90%の高密度ポリエチレン50重量%と、比表面積33m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック50重量%を、前述した実施の形態1と同様の製造方法で、過電流保護素子を作成した。この過電流保護素子サンプルNo. 3を恒温試験槽にて測定した抵抗温度曲線を図1に示す。この過電流保護素子をサンプルNo. 3として抵抗値上昇桁数を（表2）に示す。抵抗値上昇桁数はカーボンブラックに表面処理をした場合（サンプルNo. 1）に比べ約1桁小さくなった。

【0036】

【表2】

No.	導電性粒子			表面処理剤		抵抗値 上昇桁数	25℃抵抗 値(mΩ)	表面処理剤 のにじみ
	種 類	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	混合重量 (重量%)	種 類	導電性粒子 に対する比			
3	カーボンブラック	33	50	添加せず		3.5	65.6	なし
4	カーボンブラック	24	45	アルミニウム系 カップリング剤	3.3	4.5	1600	あり

【0037】（比較例2）以下、比較例2について説明する。結晶化度70～90%の高密度ポリエチレンを54重量%と、比表面積24m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック46重量%とアルミニウム系カップリング剤としてアセトアルコキシ・アルミニウム・ジイソプロピレート3.3重量%を、実施の形態1と同様の製造方法で、過電流保護素子を作成した。この過電流保護素子をサンプルNo. 4として抵抗値上昇桁数を（表2）に示す。

【0038】次に、比較例2のサンプルNo. 4を過電流保護素子として使用した時の動特性である、電流減衰特性を測定した。20Aから1分間ON、5分間OFFの間隔で20Aずつ増して200Aまで印加すると、遮断電流印加後の導電性ポリマに表面処理剤のにじみが見られた。表面処理剤のにじみは（表2）に示す。

【0039】表面処理剤は導電性粒子に対して0.1重量%でも抵抗値上昇に効果があることが実験にて確認されたが、導電性粒子に対して1重量%を超えると、導電性ポリマの表面に表面処理剤のにじみがみられた。

【0040】添加するカップリング剤の種類は、本実施の形態において、アルミニウム系カップリング剤につい

て説明しているが、チタン系カップリング剤でも、130℃での抵抗値を上昇させる効果があった。

【0041】結晶性ポリマは、本実施の形態において全て高密度ポリエチレンを使用した。ポリエチレン以外のEVAやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等の結晶性ポリマであればかまわないが、スイッチング温度は各々のポリマの融点となる。

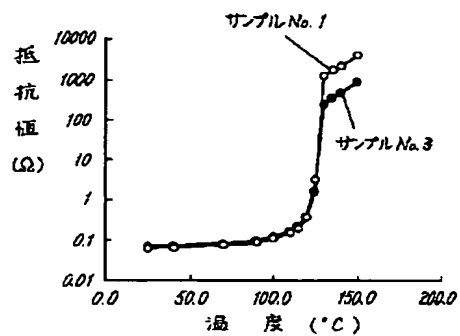
【0042】

【発明の効果】以上のように本発明は、導電性粒子に対して0.1～1.0重量%の表面処理剤を溶剤に溶かした後導電性粒子を投入して攪拌し、その後溶剤を揮発させて導電性粒子の表面に表面処理剤を吸着させた後使用するため、導電性粒子の混合重量が従来と同一量でも上昇抵抗値が大きく、かつ熱によって過剰な表面処理剤が表面に流出して商品の外観を低下させたり、抵抗値などの特性が変動することのない優れた特性を示すものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の過電流保護素子の実施の形態1と比較例2における抵抗温度特性図

【図1】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 田中 秀樹  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5E034 AC10 AC19 DA02 DC02 DC05